

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office. ,

出願年月日 2003年 1月 8日  
Date of Application:

Yoshihisa USAMI, et al. Q78985  
OPTICAL INFORMATION RECORDING METHOD  
AND OPTICAL INFORMATION RECORDING...  
Date Filed: December 16, 2003  
Darryl Mexic (202) 293-7060  
2 of 2

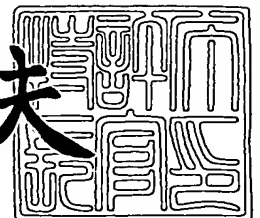
出願番号 特願2003-001952  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2003-001952]

出願人 富士写真フイルム株式会社  
Applicant(s):

2003年 9月11日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3074891

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-04648

【提出日】 平成15年 1月 8日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G11B 7/00  
G11B 7/24

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県小田原市扇町 2 丁目 1 2 番 1 号 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 石田 寿男

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県小田原市扇町 2 丁目 1 2 番 1 号 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 宇佐美 由久

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光情報記録方法、及び光情報記録媒体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に設けられた色素記録層側の表面に、粘着層又は接着層を介してカバー層が設けられた光情報記録媒体に、該カバー層側からレーザ光を照射し、当該色素記録層中の信号ピット部に空隙を形成することで記録を行う光情報記録方法であって、

前記レーザ光のパルス幅及び／又はパワーを調整し、前記空隙の幅を 50 ～ 250 nm の範囲とすることを特徴とする光情報記録方法。

【請求項 2】 請求項 1 の光情報記録方法により記録されたことを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項 3】 基板上に設けられた色素記録層側の表面に、粘着層又は接着層を介してカバー層が設けられた光情報記録媒体に、該カバー層側からレーザ光を照射し、当該色素記録層中の信号ピット部に空隙を形成することで記録を行う光情報記録方法であって、

前記レーザ光のパルス幅及び／又はパワーを調整し、前記色素記録層の厚さに対して前記空隙の高さの占める割合を 20 ～ 95 % の範囲とすることを特徴とする光情報記録方法。

【請求項 4】 請求項 3 の光情報記録方法により記録されたことを特徴とする光情報記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光情報記録方法及び光情報記録媒体に関し、特に、ヒートモードによる追記型光情報記録媒体の光情報記録方法及び該光情報記録方法にて記録された光情報記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、レーザ光により 1 回限りの情報の記録が可能な追記型光情報記録媒体は

、CD-Rと称され、広く知られている。市販のCDプレーヤを用いて再生できる利点を有しており、また最近では、パーソナルコンピュータの普及に伴ってその需要も増大している。また、CD-Rより大容量の記録が可能な媒体として、デジタル・ハイビジョンの録画などに対応するための追記型デジタル・ヴァーザ・ディスク（DVD-R）も実用化されている。

#### 【0003】

これら追記型光情報記録媒体の構造の1つとしては、円盤状基板上に、Auなどからなる光反射層と、有機化合物からなる記録層と、更に、該記録層に接着させるための接着層を含むカバー層と、が順次積層されたものが知られている。レーザ光が前記樹脂層側から照射されることで、記録及び再生を行うことができる。追記型光情報記録媒体への情報の記録は、記録層のレーザ光照射部分はその光を吸収して局所的に発熱変形（例えば、ピットなどの生成）することにより行われる。一方、情報の再生は、通常、記録用のレーザ光と同じ波長のレーザ光を追記型光情報記録媒体に照射して、記録層が発熱変形した部位（記録部分）と変形していない部位（未記録部分）との反射率の違いを検出することにより行われている。

#### 【0004】

最近、インターネット等のネットワークやハイビジョンTVが急速に普及している。また、HDTV（High Definition Television）の放映も開始された。このような状況の下で、画像情報を安価簡便に記録することができる大容量の光情報記録媒体が必要とされている。上記のDVD-Rは現状では大容量の記録媒体としての役割を十分に果たしているが、大容量化、高密度化の要求は高まる一方であり、これらの要求に対応できる記録媒体の開発も必要である。このため、光情報記録媒体は、更に、短波長の光で高密度の記録を行なうことができる、より大容量の記録媒体の開発が進められている。特に、1回限りの情報の記録が可能な追記型光情報記録媒体は、大容量の情報の長期保存又はバックアップ用としての使用頻度が高まりつつあるため、その開発に対する要求は強い。

#### 【0005】

通常、光情報記録媒体の高密度化は、記録及び再生用レーザの短波長化、対物レンズの高NA化によりビームスポットを小さくすることで達成することができる。最近では、波長680nm、650nm及び635nmの赤色半導体レーザから、更に超高密度の記録が可能となる波長400nm～500nmの青紫色半導体レーザ（以下、青紫色レーザと称する。）まで開発が急速に進んでおり、それに対応した光情報記録媒体の開発も行われている。特に、青紫色レーザの発売以来、該青紫色レーザと高NAピックアップを利用した光記録システムの開発が検討されており、相変化する記録層を有する書換型光情報記録媒体及び光記録システムは、既に、DVRシステム（「ISOM2000」210～211頁）として発表されている。これにより、書換型光情報記録媒体における高密度化の課題に対しては、一定の成果が得られた。

#### 【0006】

上述のような青紫色レーザと高NAピックアップを利用した光記録システムに用いる光情報記録媒体としては、記録層側から光反射層側に向けて波長530nm以下のレーザ光を照射することにより、情報の記録及び再生を行う記録再生方法が知られている（例えば、特許文献1～15参照。）。この方法では、ポルフィリン化合物、アゾ系色素、金属アゾ系色素、キノフタロン系色素、トリメチンシアニン色素、ジシアノビニルフェニル骨格色素、クマリン化合物、ナフトロシアニン化合物等を含有する記録層を備えた光情報記録媒体に、青色（波長430nm、488nm）又は青緑色（波長515nm）のレーザ光を照射することにより情報の記録及び再生を行っている。

しかしながら、本発明者らの検討によれば、上記公報に記載された光情報記録媒体において、光情報記録媒体自体の層構成や記録に用いるレーザ光の出力などをファクターとする光情報記録方法によっては、実用上必要とされる安定した記録再生特性を備える光情報記録媒体を得ることができない場合があり、大きな課題となっていた。

#### 【0007】

##### 【特許文献1】

特開平4-74690号公報

【特許文献 2】

特開平 7-304256 号公報

【特許文献 3】

特開平 7-304257 号公報

【特許文献 4】

特開平 8-127174 号公報

【特許文献 5】

特開平 11-53758 号公報

【特許文献 6】

特開平 11-334204 号公報

【特許文献 7】

特開平 11-334205 号公報

【特許文献 8】

特開平 11-334206 号公報

【特許文献 9】

特開平 11-334207 号公報

【特許文献 10】

特開 2000-43423 号公報

【特許文献 11】

特開 2000-108513 号公報

【特許文献 12】

特開 2000-113504 号公報

【特許文献 13】

特開 2000-149320 号公報

【特許文献 14】

特開 2000-158818 号公報

【特許文献 15】

特開 2000-228028 号公報

【0008】

**【発明が解決しようとする課題】**

そこで、本発明の目的は、安定した記録再生特性を付与可能な光情報記録方法、及び該光情報記録方法によって記録された光情報記録媒体を提供することにある。

**【0009】****【課題を解決するための手段】**

上記目的は、以下に示す本発明により達成される。

すなわち、本発明の第一の光情報記録方法は、基板上に設けられた色素記録層側の表面に、粘着層又は接着層を介してカバー層が設けられた光情報記録媒体に、該カバー層側からレーザ光を照射し、当該色素記録層中の信号ピット部に空隙を形成することで記録を行う光情報記録方法であって、

前記レーザ光のパルス幅及び／又はパワーを調整し、前記空隙の幅を 50 ～ 250 nm の範囲とすることを特徴とする。

また、本発明の第二の光情報記録方法は、基板上に設けられた色素記録層側の表面に、粘着層又は接着層を介してカバー層が設けられた光情報記録媒体に、該カバー層側からレーザ光を照射し、当該色素記録層中の信号ピット部に空隙を形成することで記録を行う光情報記録方法であって、

前記レーザ光のパルス幅及び／又はパワーを調整し、前記色素記録層の厚さに対して前記空隙の高さの占める割合を 20 ～ 95 % の範囲とすることを特徴とする。

更に、本発明の光情報記録媒体は、上記本発明の第一及び第二の光情報記録方法により記録されたことを特徴とする。

**【0010】****【発明の実施の形態】**

以下、本発明の光情報記録方法及び該光情報記録方法により記録された光情報記録媒体について詳細に説明する。

本発明の第一の光情報記録方法は、基板上に設けられた色素記録層側の表面に、粘着層又は接着層を介してカバー層が設けられた光情報記録媒体に、該カバー層側からレーザ光を照射し、当該色素記録層中の信号ピット部に空隙を形成する



ことで記録を行う光情報記録方法であって、前記レーザ光のパルス幅及び／又はパワーを調整し、前記空隙の幅を 5 0 ～ 2 5 0 n m の範囲とすることを特徴とする。

本発明の第二の光情報記録方法は、基板上に設けられた色素記録層側の表面に、粘着層又は接着層を介してカバー層が設けられた光情報記録媒体に、該カバー層側からレーザ光を照射し、当該色素記録層中の信号ピット部に空隙を形成することで記録を行う光情報記録方法であって、前記レーザ光のパルス幅及び／又はパワーを調整し、前記色素記録層の厚さに対して前記空隙の高さの占める割合を 2 0 ～ 9 5 % の範囲とすることを特徴とする。

#### 【 0 0 1 1 】

##### < 光情報記録媒体 >

まず、本発明の光情報記録方法において用いられる、未記録の光情報記録媒体について説明する。

かかる未記録の光情報記録媒体は、基板上に設けられた色素記録層側の表面に、粘着層又は接着層を介してカバー層が設けられたものであり、その他、任意の層として、光反射層やバリア層が設けられてもよい。

#### 【 0 0 1 2 】

##### ( 基板 )

基板は、例えば、ガラス；ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂；ポリ塩化ビニル、塩化ビニル共重合体等の塩化ビニル系樹脂；エポキシ樹脂；アモルファスポリオレフィン；ポリエステル；アルミニウム等の金属；等を挙げることができ、所望によりこれらを併用してもよい。この中では、耐湿性、寸法安定性及び価格などの点からポリカーボネートやアモルファスポリオレフィンが好ましく、ポリカーボネートが特に好ましい。

基板の厚さは、 $1.1 \pm 0.3$  mm の範囲であることが好ましい。

#### 【 0 0 1 3 】

基板の表面には、トラッキング用溝又はアドレス信号等の情報を表わす凹凸（プレグループ）が形成されている。このプレグループは、ポリカーボネートなどの樹脂材料を射出成形或いは押出成形する際に、直接基板上に形成されることが

好ましい。

また、プレグループの形成を、プレグループ層を設けることにより行ってもよい。プレグループ層の材料としては、アクリル酸のモノエステル、ジエステル、トリエステル及びテトラエステルのうちの少なくとも一種のモノマー（又はオリゴマー）と光重合開始剤との混合物を用いることができる。プレグループ層の形成は、例えば、まず精密に作られた母型（スタンパ）上に上記のアクリル酸エステル及び重合開始剤からなる混合液を塗布し、更に、この塗布液層上に基板を載せたのち、基板又は母型を介して紫外線を照射することにより塗布層を硬化させて基板と塗布層とを固着させる。次いで、基板を母型から剥離することにより得ることができる。プレグループ層の層厚は一般に、 $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲にあり、好ましくは $0.05 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲である。

#### 【0014】

基板は、より高い記録密度を達成するためにCD-RやDVD-Rに比べて、より狭いトラックピッチのプレグループが形成された基板を用いることが好ましい。本発明において、基板のプレグループのトラックピッチは、 $200 \sim 400 \text{ nm}$ の範囲とすることが好ましく、 $250 \sim 350 \text{ nm}$ の範囲とすることがより好ましい。

また、プレグループの溝深さは $10 \sim 150 \text{ nm}$ の範囲とすることが好ましく、 $20 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲とすることがより好ましく、 $30 \sim 80 \text{ nm}$ の範囲とすることが更に好ましい。また、その半値幅は、 $50 \sim 250 \text{ nm}$ の範囲にあることが好ましく、 $100 \sim 200 \text{ nm}$ の範囲であることがより好ましい。

#### 【0015】

なお、後述の光反射層や色素記録層が設けられる側の基板表面には、平面性の改善、接着力の向上の目的で、下塗層を形成することが好ましい。

該下塗層の材料としては、例えば、ポリメチルメタクリレート、アクリル酸・メタクリル酸共重合体、スチレン・無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、N-メチロールアクリルアミド、スチレン・ビニルトルエン共重合体、クロルスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル・塩化ビニル共重合体、エ

チレン・酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート等の高分子物質；シランカップリング剤等の表面改質剤；を挙げることができる。

#### 【0016】

下塗層は、上記材料を適当な溶剤に溶解又は分散して塗布液を調製した後、この塗布液をスピンコート、ディップコート、エクストルージョンコート等の塗布法により基板表面に塗布することにより形成することができる。下塗層の層厚は、一般に0.005～20  $\mu\text{m}$ の範囲にあり、好ましくは0.01～10  $\mu\text{m}$ の範囲である。

#### 【0017】

(光反射層)

光反射層は情報の再生時における反射率の向上の目的で、基板と有機色素記録層との間に設けられる任意の層である。光反射層は、レーザ光に対する反射率が高い光反射性物質を蒸着、スパッタリング又はイオンプレーティングすることにより前記基板上に形成することができる。光反射層の層厚は、一般的には10～300 nmの範囲とし、50～200 nmの範囲とすることが好ましい。

なお、前記反射率は、70%以上であることが好ましい。

#### 【0018】

反射率が高い光反射性物質としては、Mg、Se、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Si、Ge、Te、Pb、Po、Sn、Bi等の金属及び半金属或いはステンレス鋼を挙げることができる。これらの光反射性物質は単独で用いてもよいし、或いは二種以上の組合せで、又は合金として用いてもよい。これらのうちで好ましいものは、Cr、Ni、Pt、Cu、Ag、Au、Al及びステンレス鋼である。特に好ましくは、Au、Ag、Al或いはこれらの合金であり、最も好ましくは、Au、Ag或いはこれらの合金である。

#### 【0019】

(色素記録層)

色素記録層は、記録及び再生時に用いられるレーザ光の波長領域に極大吸収を有する色素を含有していることが好ましい。用いられる色素としては、例えば、シアニン色素、オキソノール色素、金属錯体系色素、アゾ色素、フタロシアニン色素等が挙げられる。

#### 【0020】

具体的には、特開平4-74690号公報、特開平8-127174号公報、特開平11-53758号公報、特開平11-334204号公報、特開平11-334205号公報、特開平11-334206号公報、特開平11-334207号公報、特開2000-43423号公報、特開2000-108513号公報、特開2000-158818号公報の各公報に記載されている色素、或いは、トリアゾール、トリアジン、シアニン、メロシアニン、アミノブタジエン、フタロシアニン、桂皮酸、ビオロゲン、アゾ、オキソノールベンゾオキサゾール、ベンゾトリアゾール等の色素が挙げられ、シアニン、アミノブタジエン、ベンゾトリアゾール、フタロシアニンが好ましい。

#### 【0021】

色素記録層は、前述した色素と、所望により結合剤と、を適当な溶剤に溶解して塗布液を調製し、次いで、この塗布液を上述の基板又は光反射層の表面に塗布して塗膜を形成した後、乾燥することにより形成することができる。更に、塗布液中には、酸化防止剤、UV吸収剤、可塑剤、及び潤滑剤など各種の添加剤を目的に応じて添加されてもよい。

また、色素や結合剤を溶解処理する方法としては、超音波処理、ホモジナイザー処理、ディスパー処理、サンドミル処理、スターラー攪拌処理等の方法を適用することができる。

#### 【0022】

色素記録層の塗布液の溶剤としては、例えば、酢酸ブチル、セロソルブアセテートなどのエステル；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトンなどのケトン；ジクロルメタン、1,2-ジクロルエタン、クロロホルムなどの塩素化炭化水素；ジメチルホルムアミドなどのアミド；シクロヘキサンなどの炭化水素；テトラヒドロフラン、エチルエーテル、ジオキサンなどのエー

テル；エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、ジアセトンアルコールなどのアルコール；2, 2, 3, 3-テトラフロロプロパノールなどのフッ素系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル類などを挙げることができる。上記溶剤は使用する色素及び結合剤の溶解性を考慮して単独で用いてもよいし、二種以上を適宜併用することもできる。

#### 【0023】

結合剤の例としては、例えば、ゼラチン、セルロース誘導体、デキストラン、ロジン、ゴムなどの天然有機高分子物質；及びポリウレタン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリイソブチレン等の炭化水素系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル・ポリ酢酸ビニル共重合体等のビニル系樹脂、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル樹脂、ポリビニルアルコール、塩素化ポリエチレン、エポキシ樹脂、ブチラール樹脂、ゴム誘導体、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂等の熱硬化性樹脂の初期縮合物などの合成有機高分子を挙げることができる。色素記録層の材料として結合剤を併用する場合に、結合剤の使用量は、色素に対して0.01～50倍量（質量比）の範囲であることが好ましく、0.1～5倍量の範囲であることがより好ましい。結合剤を色素記録層に含有させることにより色素記録層の保存安定性を改良することも可能である。

#### 【0024】

このようにして調製される塗布液中の色素の濃度は、一般に0.01～10質量%の範囲にあり、好ましくは0.1～5質量%の範囲にある。

#### 【0025】

塗布方法としては、スプレー法、スピンコート法、ディップ法、ロールコート法、ブレードコート法、ドクターロール法、スクリーン印刷法などを挙げることができる。色素記録層は単層でも重層でもよい。色素記録層の層厚は、一般に、20～500 nmの範囲にあり、好ましくは50～300 nmの範囲にある。

また、塗布温度としては、23～50℃であれば特に問題はないが、好ましく

は 24～40℃、更に好ましくは 25～37℃である。

#### 【0026】

色素記録層には、該色素記録層の耐光性を向上させるために、種々の褪色防止剤を含有させることができる。

褪色防止剤としては、一般的に一重項酸素クエンチャーが用いられる。一重項酸素クエンチャーとしては、既に公知の特許明細書等の刊行物に記載のものを利用することができる。

その具体例としては、特開昭 58-175693 号公報、同 59-81194 号公報、同 60-18387 号公報、同 60-19586 号公報、同 60-19587 号公報、同 60-35054 号公報、同 60-36190 号公報、同 60-36191 号公報、同 60-44554 号公報、同 60-44555 号公報、同 60-44389 号公報、同 60-44390 号公報、同 60-54892 号公報、同 60-47069 号公報、同 63-20999 号公報、特開平 4-25492 号公報、特公平 1-38680 号公報、及び同 6-26028 号公報等の各公報、ドイツ特許 350399 号明細書、そして日本化学会誌 1992 年 10 月号第 1141 頁等に記載のものを挙げるることができる。

#### 【0027】

前記一重項酸素クエンチャー等の褪色防止剤の含有量は、色素記録層の全固形分中、通常、0.1～50 質量%の範囲であり、好ましくは、0.5～45 質量%の範囲、更に好ましくは、3～40 質量%の範囲、特に好ましくは 5～25 質量%の範囲である。

#### 【0028】

形成された色素記録層の表面には、カバー層との密着性と、色素の保存性を高めるために、バリア層が形成されていてもよい。バリア層は、Zn、Si、Ti、Te、Sm、Mo、Ge 等のいずれか 1 原子以上からなる酸化物、窒化物、炭化物、硫化物等の材料からなる層であり。また、バリア層は、ZnS-SiO<sub>2</sub> のようにハイブリット化されたものでもよい。バリア層は、スパッタリング、蒸着イオンプレーティング等により形成すること可能で、その厚さは、1～100 nm とすることが好ましい。

**【0029】**

(カバー層)

カバー層は、接着層又は粘着層を介して（接着剤又は粘着剤を使用して）色素記録層側の表面に形成される。

カバー層は、記録及び再生に使用されるレーザー光に対して、透過率80%以上であることが好ましく、90%以上であることがより好ましい。また、カバー層は、その表面粗さRaが5nm以下である樹脂シートであることが好ましく、その樹脂シートとしては、ポリカーボネート（帝人社製ピュアエース、帝人化成社製パンライト）、3酢酸セルロース、（富士フイルム社製フジタック）、PET（東レ社製ルミラー）が挙げられ、ポリカーボネート、3酢酸セルロースがより好ましい。また、カバー層の表面粗さRaは、樹脂の種類、製膜方法、含有するフィラーの有無や有無などによって決まる。なお、カバー層の表面粗さRaは、例えば、WYKO社製HD2000によって測定される。

**【0030】**

カバー層の厚さは、記録及び再生のために照射されるレーザー光の波長やNAにより、適宜、規定されるが、0.03～0.15mmの範囲が好ましく、0.05～0.12mmがより好ましい。また、カバー層と、接着層又は粘着層と、を合せた厚さは、0.09～0.11mmであることが好ましく、0.095～0.105mmであることがより好ましい。

**【0031】**

カバー層を形成する際に用いられる接着層や粘着層は、柔軟性を備えているため、記録時に色素記録層の記録ピット部において発生する熱による空隙が形成される際、層自体が変形し、空隙の形成を妨げないという機能を有する。

ここで、空隙（ピット）の形成と、接着層や粘着層の変形と、の関係について、図1を用いて説明する。なお、図1は、空隙が形成された状態の光情報記録媒体を軸方向に切断した際の要部概略断面図である。図1に示す光情報記録媒体は、基板10上に、光反射層20と、色素記録層30と、バリア層40と、粘着層（又は接着層）50と、を順次備え、更に粘着層50上には、図示されないカバー層が設けられているものとする。

**【 0 0 3 2 】**

図 1 に示すような構成の光情報記録媒体に対して、色素記録層中の信号ピット部にレーザ光が照射されると、剛性の高い、基板 1 0 及び光反射層 2 0 の形状には変化が起きないものの、空隙 6 0 が形成された領域（記録ピット部）の色素記録層 3 0 が、バリア層 4 0 を図 1 の下方に押し出し、柔軟性の高い、粘着層 5 0 に凹状に変形を起こさせる。このように、粘着層（又は接着層）が空隙の形成を妨げない機能を有することにより、良好なピットが形成されることとなり、記録再生特性が安定するものと思われる。

**【 0 0 3 3 】**

接着層に一定以上の柔軟性を付与するため、接着層に用いられる接着剤としては、ガラス転移温度（ $T_g$ ）が 8 0℃以下であるものが好ましく、3 0℃以下であることがより好ましく、0℃以下であることが更に好ましい。なお、接着剤のガラス転移温度とは、硬化後の接着剤のガラス転移温度を指す。

また、粘着層に一定以上の柔軟性を付与するため、粘着層に用いられる粘着剤も、ガラス転移温度（ $T_g$ ）や架橋密度を調整し、粘着層の硬度を制御することが好ましい。

なお、これらの接着剤や粘着剤の他にも、カバー層を吸着させる機能を有していれば、エラストマーなどを用いてもかまわない。

**【 0 0 3 4 】**

前記接着剤としては、例えば、UV 硬化樹脂、EB 硬化樹脂、熱硬化樹脂等を使用することが好ましく、特に、UV 硬化樹脂を使用することが好ましい。

接着層を設ける方法は、特に限定されないが、例えば、色素記録層側の表面上に所定量塗布し、カバー層を貼り合わせた後、スピンコートにより接着剤を、積層体とカバー層との間に均一になるように広げて、硬化させてもよい。

塗布する接着剤の量は、最終的に形成される接着層の厚さが、0. 1～1 0 0  $\mu\text{m}$  の範囲、好ましくは 0. 5～5 0  $\mu\text{m}$  の範囲、より好ましくは 1 0～3 0  $\mu\text{m}$  の範囲になるように調整する。

**【 0 0 3 5 】**

接着剤として UV 硬化樹脂を使用する場合は、該 UV 硬化樹脂をそのまま、若



しくは、メチルエチルケトン、酢酸エチル等の適当な溶剤に溶解して塗布液を調製し、ディスペンサから積層体表面やカバー層に供給してもよい。また、作製される光情報記録媒体の反りを防止するため、用いるUV硬化樹脂は硬化収縮率の小さいものが好ましい。このようなUV硬化樹脂としては、例えば、大日本インキ化学工業（株）社製の「SD-640」等のUV硬化樹脂を挙げることができる。

#### 【0036】

前記粘着剤としては、アクリル系、ゴム系、シリコン系の粘着剤を使用することができるが、透明性、耐久性の観点から、アクリル系の粘着剤が好ましい。かかるアクリル系の粘着剤としては、2-エチルヘキシルアクリレート、n-ブチルアクリレートなどを主成分とし、凝集力を向上させるために、短鎖のアルキルアクリレートやメタクリレート、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレートと、架橋剤との架橋点となりうるアクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド誘導体、マレイン酸、ヒドロキシエチルアクリレート、グリシジルアクリレートなどと、を共重合したものをを用いることが好ましい。主成分と、短鎖成分と、架橋点を付加するための成分と、の混合比率、種類を、適宜、調節することにより、ガラス転移温度（T<sub>g</sub>）や架橋密度を変えることができる。

#### 【0037】

上記粘着剤と併用される架橋剤としては、例えば、イソシアネート系架橋剤が挙げられる。かかるイソシアネート系架橋剤としては、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、o-トルイジンイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等のイソシアネート類、また、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの生成物、また、イソシアネート類の縮合によって生成したポリイソシアネート類を使用することができる。これらのイソシアネート類の市販されている商品としては、日本ポリウレタン社製、コロネートL、コロネートHL、コロネート2030、コロネート2031、ミリオネートMR、ミリ

オネートHTL；武田薬品社製のタケネートD-102、タケネートD-110N、タケネートD-200、タケネートD-202；住友バイエル社製、デスモジュールL、デスモジュールIL、デスモジュールN、デスモジュールHL；等を挙げることができる。

#### 【0038】

粘着剤は、色素記録層側の表面に所定量、均一に塗布し、カバー層を貼り合わせた後硬化させてもよいし、カバー層の色素記録層側に当接する面に、所定量を均一に塗布し、ディスク型積層体の色素記録層側の表面に貼り合わせ、その後、硬化させてもよい。

また、カバー層に、予め、粘着層が設けられた市販の粘着フィルムを用いてもよい。

#### 【0039】

(その他の層)

本発明の光情報記録媒体には、上述の任意の層に加えて、更に、種々の中間層が設けられてもよい。例えば、光反射層と色素記録層との間には、反射率や密着性を向上させるための中間層を設けてもよい。

#### 【0040】

<光情報記録方法>

本発明の第一の光情報記録方法は、上述した未記録の光情報記録媒体に、カバー層側からレーザ光を照射し、当該色素記録層中の信号ピット部に空隙を形成することで記録を行う光情報記録方法であって、前記レーザ光のパルス幅及び／又はパワーを調整し、前記空隙の幅を50～250nmの範囲とすることを特徴とする。かかる空隙の幅は、下限値としては、100nm以上であることがより好ましく、150nm以上であることが更に好ましい。また、上限値としては、230nm以下であることがより好ましく、220nm以下であることが更に好ましい。

#### 【0041】

ここで、本発明における「空隙の幅」とは、グループの幅方向における空隙の幅の最大値（平均値）を指す。この空隙は、球状であったり、空豆状であったり

する。この空隙の幅の最大値とは、グループの幅方向に空隙の最も広がった部分を指すものである。

測定方法としては、まず、記録後の光情報記録媒体から色素記録層を境にカバー層を剥離する。これにより、色素記録層は、基板側に残留する部分と、カバー層側に付着する部分と、に分離することになる。その後、その基板側に残留した色素記録層に形成された空隙を電子顕微鏡で観察することで、本発明における空隙の幅の最大値を測定するものとする。この最大値の平均を求めるために、同条件で形成された空隙を10～1000個程度測定することが好ましく、50～200個程度測定することがより好ましい。

#### 【0042】

また、本発明の第二の光情報記録方法は、上述した未記録の光情報記録媒体に、カバー層側からレーザ光を照射し、当該色素記録層中の信号ピット部に空隙を形成することで記録を行う光情報記録方法であって、前記レーザ光のパルス幅及び／又はパワーを調整し、前記色素記録層の厚さに対して前記空隙の高さの占める割合を20～95%の範囲とすることを特徴とする。かかる空隙の高さの占める割合は、下限値としては、40%以上であることがより好ましく、60%以上であることが更に好ましい。また、上限値としては、90%以下であることがより好ましく、85%以下であることが更に好ましい。

#### 【0043】

ここで、本発明における「空隙の高さの占める割合」とは、色素記録層の厚さに対して、同方向における空隙の高さの最大値が占める割合を指す。この空隙の高さの最大値とは、空隙の色素記録層の厚さ方向に最も広がった部分を指すものである。より具体的には、図1に示すように、空隙60が形成された部分（信号ピット部）の色素記録層の厚さ（空隙60を含む） $T_{30}$ に対して、空隙60の高さの最大値 $T_{60}$ が示す割合を指す。

空隙の高さの最大値の測定方法としては、FIB（Forced Ion Beam）を用いて空隙が形成されている色素記録層の断面（光情報記録媒体の軸方向の断面）を切り出し、電子顕微鏡で観察して測定する方法が用いられる。かかる方法では、必ずしも空隙の最も広がった部分を切断できるとは限らないため

、同条件にて形成した空隙を所定の個数（例えば、10～1000個程度、好ましくは50～200個程度）切断し、空隙の最も広がった部分（空隙の高さの最大値）を求めることとする。次に、同じ断面から、色素記録層の厚さ（空隙を含む）を測定し、その色素記録層の厚さに対して空隙の高さの占める割合を算出する。

#### 【0044】

本発明における光情報記録方法は、具体的には、例えば、次のようにして行われる。まず、未記録の光情報記録媒体を所定の線速度（2～60m/秒）、又は、所定の定角速度にて回転させながら、カバー層側から対物レンズを介して青紫色レーザ光（例えば、波長405nm）などの記録用の光を照射する。この照射光により、色素記録層がその光を吸収して局所的に温度上昇し、所望の空隙（ピット）が生成してその光学特性が変わることにより情報が記録される。

#### 【0045】

レーザ光の光源としては、例えば、390～415nmの範囲の発振波長を有する青紫色半導体レーザ、中心発振波長425nmの青紫色SHGレーザ等を挙げることができる。また、レーザ光のパルス幅及びパワーの少なくともいずれか一方の出力条件を以下のようにすることにより、上述のような空隙を形成することができる。

#### 【0046】

レーザ光の記録波形は、1つのピットの形成する際には、パルス列でも1パルスでもかまわない。実際に記録しようとする長さ（ピットの長さ）に対する割合が重要である。

レーザ光のパルス幅としては、実際に記録しようとする長さに対して20～95%の範囲が好ましく、30～90%の範囲がより好ましく、35～85%の範囲が更に好ましい。ここで、記録波形がパルス列の場合には、その和が上記の範囲にあることを指す。

パルス幅が95%より大きいと、形成されたピット（空隙）が大きくなりすぎてしまい、目的の再生パルス幅が長くなりすぎる。また、ジッタの悪化をも招く場合がある。

また、パルス幅が20%より小さいと、形成されたピット（空隙）が小さすぎて、目的の再生パルス幅より短くなりすぎる。また、ジッタの悪化をも招く場合がある。

なお、記録がパルス長変調の場合、実際に記録しようとする長さによってパルス幅の割合が変化する。良好な記録（ピットの形成）を行うためには、少なくとも一部のパルス幅の割合が上記の範囲内にあることが好ましい。

#### 【0047】

レーザ光のパワーとしては、記録線速によって異なるが、線速が $5 \pm 0.5 \text{ m/s}$ の場合、2～12 mWの範囲が好ましく、3～10 mWの範囲がより好ましく、4～8 mWの範囲が更に好ましい。また、線速が2倍になった場合には、レーザ光のパワーの好ましい範囲は、それぞれ $2^{1/2}$ 倍となる。

パワーが12 mWより大きいと、形成されたピット（空隙）が大きくなりすぎて、クロストークやジッタの増加を招く場合がある。

また、パルス幅が2 mWより小さいと、十分な再生信号振幅が得られなかったり、ジッタが増加したりする場合がある。

#### 【0048】

更に、レーザ光の他の条件としては、リムインテンシティが、下限値として、40%以上であることが好ましく、50%以上であることがより好ましい。また、リムインテンシティの上限値は、80%以下であることが好ましく、70%以下であることがより好ましい。かかるリムインテンシティが40%より小さいと、ジッタの増加を招く場合があり、対して、リムインテンシティが80%より大きいと、レーザパワーが不足することがある。

#### 【0049】

また、記録密度を高めるために、ピックアップに使用される対物レンズのNAは0.7以上が好ましく、0.85以上がより好ましい。

#### 【0050】

このように、本発明の光情報記録方法により記録された光情報記録媒体は、空隙（ピット）が良好に形成されているということになり、その記録再生特性が優れ、かつ、安定したものとなる。

本発明の光情報記録方法により記録された光情報記録媒体（本発明の光情報記録媒体）は、所定の定線速度で回転させながら青紫色レーザ光をカバー層側から照射して、その反射光を検出することにより情報の再生を行うことができる。

#### 【0051】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例によって更に詳述するが、本発明はこれらによって制限されるものではない。

#### 【0052】

##### （実施例1）

##### <光情報記録媒体の製造>

厚さ1.1mm、外径120mm、内径15mmでスパイラル状のグループ（溝深さ40nm、幅150nm、トラックピッチ340nm）を有する射出成形ポリカーボネート樹脂（パンライトAD5503、帝人社製）からなる基板のグループを有する面上に、Ar雰囲気中で、DCスパッタリングによりAgPdDu合金からなる光反射層（厚さ120nm）を形成した。

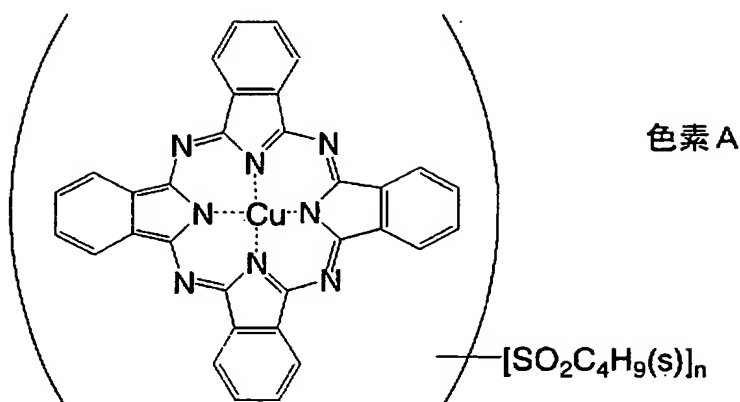
#### 【0053】

下記化学式で表わされる色素A（ $n=1.88$ 、 $k=0.042$ ）：2.5gを、2,2,3,3-テトラフロロプロパノール100ml中に添加して溶解し、色素塗布液を調製した。調製した色素塗布液を、スピコート法により回転数300～4000rpmまで変化させながら23℃、50%RHの条件で光反射層上に塗布した。その後、23℃、50%RHで1時間保存して、色素記録層（イングループの厚さ120nm、オングループの厚さ100nm）を形成した。

ここで、イングループ及びオングループの厚さは、色素塗布液を塗布後、FIBにて断面を切断し、SEM（加速電圧1kV、5万倍、70度傾斜観察）で観察した断面形状から測定した。

#### 【0054】

## 【化1】



## 【0055】

色素記録層を形成した後、クリーンオープンにて、80℃1時間のアニール処理を施した。

その後、色素記録層上に、RFスパッタリングによりZnS-SiO<sub>2</sub> (ZnS:SiO<sub>2</sub>=8:2 (質量比)) からなるバリア層 (厚さ5nm) を形成して、積層体を作製した。

## 【0056】

その後、形成されたバリア層上に、粘着剤を用いてポリカーボネートからなるカバー層 (ピュアエース、帝人社製、厚さ80μm) を貼り合せ、実施例1の光情報記録媒体を作製した。この際、粘着層の厚さは20μmであり、カバー層と接着層とで合せて、100μmであった。

## 【0057】

<光情報記録媒体の記録、及び記録特性評価 (ジッタの測定)>

作製した光情報記録媒体を、405nmレーザ、NA0.85ピックアップを積んだ記録再生評価機 (パルステック社製:DDU1000) を用い、クロック周波数66MHz、線速5.2m/sにてランダム信号 (4T信号) を記録し、TIA (タイム・インターバル・アナライザー) によりジッタを測定した。結果を表1に示す。なお、用いたレーザ光のパルス幅及びパワーは、表1に記載した。ここで、パルス幅 (%) は、4T信号を記録しようとする際のパルス幅の割合

を示す。

また、表 1 に記載した空隙の幅及び空隙の高さは、上述した測定方法を用いて観察・測定し、算出したものである。

【0058】

【表 1】

	レーザパワー (mW)	パルス幅 (%)	空隙の幅 (nm)	空隙の高さ (%)	ジッタ (%)
実施例 1	6.0	50	200	80	10.9
実施例 2	5.5	50	180	78	10.7
実施例 3	5.5	55	210	81	10.8
比較例 1	8.0	50	270	96	測定不能
比較例 2	2.0	50	30	15	測定不能

【0059】

(実施例 2 及び 3、比較例 1 及び 2)

実施例 1 と同じ方法で作製した未記録の光情報記録媒体に対し、レーザ光のパルス幅及びパワーを表 1 に記載のように代えてランダム信号を記録した他は、実施例 1 と同様の光情報記録方法により、情報の記録を行った。また、その際、実施例 1 と同様にして、ジッタの測定を行った。その結果を表 1 に併記した。

【0060】

表 1 の結果から、比較例 1 及び 2 における光情報記録媒体のジッタが測定不能であったのに対し、本発明の光情報記録方法により記録された実施例 1 ～ 3 における光情報記録媒体は、ジッタが低く押さえられており、良好で安定した記録再生特性を有することが明らかとなった。

【0061】

#### 【発明の効果】

本発明によれば、安定した記録再生特性を付与可能な光情報記録方法、及び該光情報記録方法によって記録された光情報記録媒体を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】 空隙が形成された状態の光情報記録媒体を軸方向に切断した際の



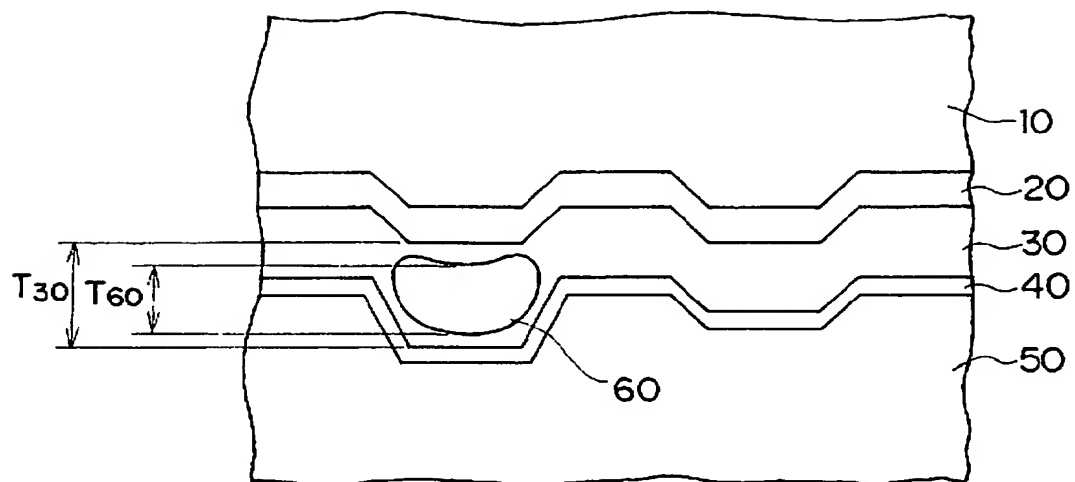
要部概略断面図である。

【符号の説明】

1 0	基板
2 0	光反射層
3 0	色素記録層
4 0	バリア層
5 0	粘着層（又は接着層）
6 0	空隙
T 30	色素記録層の厚さ（空隙を含む）
T 60	空隙の高さの最大値

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 安定した記録再生特性を付与可能な光情報記録方法、及び該光情報記録方法によって記録された光情報記録媒体を提供することを目的とする。

【解決手段】 基板上に設けられた色素記録層側の表面に、粘着層又は接着層を介してカバー層が設けられた光情報記録媒体に、該カバー層側からレーザ光を照射し、当該色素記録層中の信号ピット部に空隙を形成することで記録を行う光情報記録方法であって、（１）前記レーザ光のパルス幅及び／又はパワーを調整し、前記空隙の幅を 5 0 ～ 2 5 0 n m の範囲とする、又は、（２）前記レーザ光のパルス幅及び／又はパワーを調整し、前記色素記録層の厚さに対して前記空隙の高さの占める割合を 2 0 ～ 9 5 % の範囲とする、ことを特徴とする光情報記録方法、及び該光情報記録方法にて記録された光情報記録媒体。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 0 1 9 5 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社